(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 496 034 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.01.2005 Patentblatt 2005/02

(51) Int Cl.[7]: **C04B 41/87**, C04B 41/89

(21) Anmeldenummer: **04014812.4**

(22) Anmeldetag: **24.06.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **26.06.2003 DE 10329620**

(71) Anmelder: **DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.**
53175 Bonn (DE)

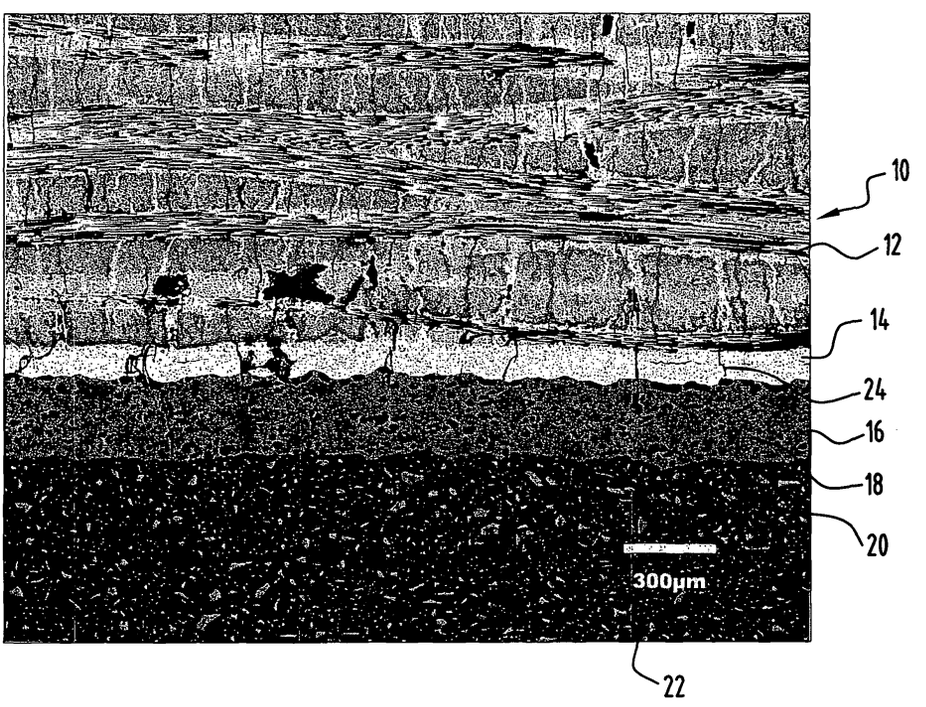
(72) Erfinder:
- **Schulte-Fischedick, Jan**
  71364 Winnenden (DE)
- **Schmidt, Jens, Dr.**
  70376 Fellbach (DE)
- **Tamme, Rainer, Dr.**
  73760 Ostfildern (DE)
- **Kröner, Ulrike**
  71664 Vaihingen-Riet (DE)

(74) Vertreter:
HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
Patentanwälte
Uhlandstrasse 14 c
70182 Stuttgart (DE)

(54) Hochtemperaturbeständiges Bauteil und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Es wird ein hochtemperaturbeständiges Bauteil aus einem kohlenstoffhaltigen Grundkörper und/oder einem Grundkörper aus einem keramischen Material vorgeschlagen, bei dem eine Korrosionsschutzschicht aus einem Oxidmaterial vorgesehen ist, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient des Oxidmaterials niedriger ist als der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht angeordnet ist.

FIG.1



EP 1 496 034 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein hochtemperaturbeständiges Bauteil mit einem kohlenstoffhaltigen Grundkörper und/oder einem Grundkörper aus einem monolithischen Keramikmaterial.

[0002] Derartige Bauteile auf Graphit-Basis oder C/C-Basis (kohlenstoffaserverstärktes Kohlenstoff) oder SiC-Basis als nichtoxides monolithisches Keramikmaterial sollen beispielsweise für Hochtemperaturwärmeübertrager eingesetzt werden. Sie sollen Temperaturen von 800°C bis 1400°C bei hoher Oxidationsstabilität aushalten können.

[0003] Aus dem Artikel "Oxidation protection for carbon fibre composites" von M.E. Westwood et al., Journal of Materials Science 31 (1996) 1389-1397 sind Oxidationsschutzsysteme für kohlenstoffverstärkte Keramiken bekannt.

[0004] Ein Oxidationsschutzsystem ist beispielsweise unter der Bezeichnung BORASiC der Schunk Kohlenstoff-Technik GmbH, Heuchelheim bekannt (BORASiC ist eine eingetragene deutsche Marke).

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein hochtemperaturbeständiges Bauteil mit einem kohlenstoffhaltigen Grundkörper oder einem Grundkörper aus einem Keramikmaterial bereitzustellen, welcher einen großen Einsatzbereich aufweist.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Korrosionsschutzschicht aus einem Oxidmaterial vorgesehen ist, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient des Oxidmaterials niedriger ist als der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht angeordnet ist, und beispielsweise höchstens 70 % des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht angeordnet ist, beträgt.

[0007] Erfindungsgemäß wird ein Schutzüberzug bereitgestellt, welcher dazu führt, daß bei der Abkühlung bei der Herstellung sich in der Korrosionsschutzschicht Druckeigenspannungen aufbauen, die die Festigkeit erhöhen. Dadurch wiederum ist die Rißbildung reduzierbar, was eben zu erhöhter Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit führt.

[0008] Es kann vorgesehen sein, daß unterhalb der Korrosionsschutzschicht zum Grundkörper hin mindestens eine Oxidationsschutzschicht angeordnet. Die Oxidationsschutzschicht hat vorzugsweise Selbstheilungsfunktion, bei welcher Schichtmaterial bei Kontakt mit Sauerstoff zu einem Oxid unter Volumenzunahme reagiert. Wenn dann Sauerstoff in Risse in der Schicht eintritt, dann führt die Oxidbildung unter Volumenzunahme zu einem Versiegeln der Risse und der Eintritt von weiterem Sauerstoff wird verhindert.

[0009] Es kann dabei eine sekundäre Oxidationsschutzschicht vorgesehen sein, welche unterhalb einer primären Oxidationsschutzschicht angeordnet ist. Insbesondere können primäre und sekundäre Oxidationsschutzschicht unterschiedliche relevante Temperaturbereiche aufweisen: Die Selbstheilungsfunktion tritt bei den unterschiedlichen Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Dadurch wird für das Gesamtbauteil eine erhöhte Schutzwirkung erzielt.

[0010] Es kann dabei vorgesehen sein, daß die primäre Oxidationsschutzschicht Si enthält und die sekundäre Oxidationsschutzschicht Bor enthält, welches bei Kontakt mit Sauerstoff zu einem Oxid mit Volumenzunahme reagiert. Bei dem Vorsehen eines Borids läßt sich auch bei niedrigeren Temperaturen, wie beispielsweise 870°C, eine Selbstheilungsfunktion erzielen.

[0011] Ganz besonders vorteilhaft ist es, wenn zu einem wesentlichen Teil die Korrosionsschutzschicht Cordierit enthält. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Cordierit-Anteil in der Korrosionsschutzschicht je nach Zusammensetzung und Substrat mindestens 30 %, mindestens 50 % oder mindestens 70 % beträgt. Eine Cordierit-Schicht (als reine Schicht oder mit Zusatzbestandteilen) oder Cordierit enthaltende Schicht wirkt als Oxidationsschutzschicht und verbessert damit den Oxidationsschutz für den Grundkörper. Es ist grundsätzlich möglich, auf eine zusätzliche Oxidationsschutzschicht zu verzichten, wenn eine Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltende Schicht vorhanden ist.

[0012] Eine Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltende Schicht wirkt vor allem als Korrosionsschutzschicht, die der Heißkorrosion (wie beispielsweise Heißgaskorrosion) entgegenwirkt. Es hat sich gezeigt, daß Cordierit eine sehr gute Stabilität gegenüber korrosiven Atmosphären aufweist, wie beispielsweise Rauchgasatmosphären.

[0013] Insbesondere ist zwischen Grundkörper und Bauteiloberfläche eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht vorgesehen, welche für einen Korrosionsschutz sorgt. Eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht wirkt zusätzlich als Oxidationsschutzschicht und verbessert damit den Oxidationsschutz für den Grundkörper. Eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht wirkt besonders als Korrosionsschutzschicht, die der Heißkorrosion entgegenwirkt. Es hat sich gezeigt, daß Cordierit eine sehr gute Stabilität gegenüber korrosiven Atmosphären aufweist, wie beispielsweise Rauchgasatmosphären.

[0014] BORASiC-Schichtsysteme, die einen sehr guten Oxidationsschutz bewirken, werden unter korrosiven Bedingungen angegriffen, da das enthaltene SiC und auch B_2O_3 unter korrosiven Bedingungen angegriffen werden.

[0015] Eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht, die auf einer solchen BORASiC-Schichtsystem angeordnet wird oder direkt auf dem Grundkörper oder auf einer anderen Zwischenschicht auf dem Grundkörper angeordnet ist, verbessert den Oxidationsschutz und stellt einen Korrosionsschutz bereit.

[0016] Cordierit weist ein relativ geringes Elastizitätsmodul von E = 125 GPa und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $1 - 2 \cdot 10^{-6}$1/K auf.

Diese günstigen Eigenschaften führen im Vergleich zu anderen bekannten Beschichtungsmaterialien zu geringen thermischen Spannungen.

[0017] Die Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltende Schicht kann aus reinem Cordierit zusammengesetzt sein oder ein korrosionsbeständiges Material enthalten. Das korrosionsbeständige Material, bei dem es sich insbesondere um ein oxidisches Material handelt, dient zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Mögliche Materialien sind beispielsweise Mullit oder Spinell. Über Variation des Anteils der Materialien in der Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltenden Schicht läßt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient der Korrosionsschutzschicht in bestimmten Grenzen variieren.

[0018] Günstigerweise deckt die Korrosionsschutzschicht den Grundkörper zur Bauteiloberfläche ab, d. h. versiegelt diesen gewissermaßen zur Bauteiloberfläche hin. Dadurch werden der Grundkörper und eventuelle Zwischenschichten auf dem Grundkörper vor Korrosion geschützt.

[0019] Insbesondere ist die Korrosionsschutzschicht eine äußere Schicht.

[0020] Aus dem gleichen Grund ist es vorteilhaft, wenn die Oberfläche des Bauteils mit der Korrosionsschutzschicht gebildet ist.

[0021] Beispielsweise ist unterhalb einer Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht zum Grundkörper hin mindestens eine Oxidationsschutzschicht vorgesehen ist, um den Oxidationsschutz zu verbessern. Der Oxidationsschutz kann dabei einschichtig aufgebaut sein oder in einem Oxidationsschutzsystem einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Ein Beispiel für eine einschichtige Oxidationsschutzschicht ist eine einzelne SiC-Schicht. Ein Beispiel für eine mehrschichtige Oxidationsschutzschicht ist ein BORASiC-Schichtsystem.

[0022] Insbesondere enthält die Oxidationsschutzschicht Silizium-Verbindungen. Dadurch kann SiO_2 (Siliziumdioxid) unter Volumenzunahme gebildet werden.

[0023] Es ist dann besonders vorteilhaft, wenn mindestens eine Oxidationsschutzschicht vorgesehen ist, welche Selbstheilungsfunktion hat. Wenn Sauerstoff über Risse in die Oxidationsschutzschicht gelangt, dann kann er mit dem Material zu einer (fest haftenden) oxidischen Verbindung unter Volumenzunahme reagieren, wodurch der Riß gewissermaßen versiegelt wird.

[0024] Insbesondere bildet das Material für die Oxidationsschutzschicht bei Kontakt mit Sauerstoff ein Oxid, wobei eine Volumenzunahme eintritt. Das Oxid sollte dabei haftend sein. SiC reagiert bei Sauerstoffzufuhr zu chemisch stabilem SiO_2 bei Temperaturen ab ca. 1100°C. B_4C reagiert ab ca. 870°C zu B_2O_3. Es ist dann günstig, wenn mindestens eine SiC-Schicht vorgesehen ist und alternativ oder zusätzlich mindestens eine B_4C-Schicht vorgesehen ist. Über solche Schichten läßt sich eine Selbstheilungsfunktion erreichen.

[0025] Es ist dann besonders günstig, wenn auf dem Grundkörper ein SiC-B_4C-SiC-Schichtsystem angeordnet ist und auf diesem Schichtsystem eine Cordierit-Schicht angeordnet ist. Das oben genannte Schichtsystem ist das BORASiC-System. Es wird durch den mehrschichtigen Aufbau dieses Schichtsystems eine Selbstheilungsfunktion zur Versiegelung von Rissen in einem großen Temperaturbereich erreicht, nämlich ab ca. 870°C über B_4C und ab ca. 1100°C über SiC.

[0026] Es kann günstig sein, wenn die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht Poren aufweist. Die Porengröße ist dabei vorzugsweise kleiner als 50 µm. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht auf einem BORASiC-System oder auf SiC angeordnet ist. Ein BORASiC-Cordierit-System und SiC-Cordierit-System verfügt über zwei wesentliche Rißstoppmechanismen: Ein Teil der Risse wird an der Grenzfläche abgelenkt und bildet partielle Ablösungen aus. Risse, die in die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht eindringen, werden an den Poren gestoppt. Dies ist auf eine reduzierte Kerbspannungsempfindlichkeit zurückzuführen, die sich dadurch ergibt, daß die Poren die Rißspitzen "abrunden". Es hat sich gezeigt, daß nur noch ein Teil der im BORASiC oder SiC vorhandenen Risse durch das Cordierit dringen konnte; bei Versuchen wurde die Rißdichte von 2,5 · 1/mm in BORASiC auf 0,8 · 1/mm in der Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht herabgesetzt. Weiterhin weist Cordierit ein geringeres Elastizitätsmodul und einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf als SiC. Bei der Abkühlung während der Beschichtung bauen sich dadurch in der Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht Eigenspannungen auf, die die effektive Festigkeit erhöhen. Diese Rißstoppmechanismen sind für alle Mehrschichtsysteme mit Cordierit als Außenschicht wirksam.

[0027] Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, wenn die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht im wesentlichen porenfrei ist. Die Einstellung der Porenfreiheit erfolgt über Parameter bei der Aufbringung der Schicht, beispielsweise über Parameter eines Plasmaspritzvorgangs. Durch eine weitgehende Porenfreiheit läßt sich unter Umständen die Sauerstoffdiffusion durch die Korrosionsschutzschicht hindurch verringern und dadurch die aktive Oxidation verhindern oder zumindest verringern.

[0028] Insbesondere liegt die Dicke der Korrosionsschutzschicht mindestens bei 30 µm, wobei sie vorteilhafterweise zwischen 100 µm und 500 µm liegt.

[0029] Es kann vorgesehen sein, daß der kohlenstoffhaltige Grundkörper ein Graphit-Grundkörper ist. In diesem Falle ist dann die Korrosionsschutzschicht vorzugsweise direkt auf den Grundkörper aufgebracht.

[0030] Bei einer weiteren Ausführungsform ist der kohlenstoffhaltige Grundkörper aus einem keramischen Verbundwerkstoff hergestellt. Solche keramischen Verbundwerkstoffe auf Kohlenstoffbasis weisen eine hohe Temperaturstabilität auf, die unter inerter Atmosphäre

bis ca. 2200°C reichen kann.

[0031] Insbesondere ist der Grundkörper ein C/C-Grundkörper, d. h. ein kohlefaserverstärkter Kohlenstoffmatrixgrundkörper.

[0032] Es ist auch möglich, daß der Grundkörper ein C/C-SiC-Grundkörper ist, in welchem metallisches Silizium eingelagert ist. Bei dem sogenannten LSI-Verfahren (liquid silicon infiltration) wird ein kohlenstoffaserverstärkter Kunststoff durch Pyrolyse in einen kohlenstoffaserverstärkten Kohlenstoff-Vorkörper umgewandelt. Die durch die Fasern behinderte Schrumpfung der sich umwandelnden Kohlenstoffmatrix führt zur Ausbildung eines regelmäßigen Rißmusters. Dieses wird in einem nachfolgenden Schritt mit flüssigem Silizium infiltriert, das mit dem Kohlenstoff zu SiC reagiert. Die Matrix dieses Werkstoffes besteht aus Kohlenstoff, SiC und nicht reagiertem, metallischen Silizium.

[0033] Es kann insbesondere vorgesehen sein, daß der Grundkörper Refraktärmetalle wie Chrom und/oder Titan enthält. Bei einem alternativen Verfahren wird der poröse C/C-Vorkörper nicht mit reinem Silizium sondern mit einer binären Legierung auf Siliziumbasis infiltriert, wobei die Legierungselemente eben Refraktärmetalle wie Chrom oder Titan sind. Dieses Verfahren führt zu einer Erhöhung des Dampfpunktes dieser Werkstoffe, die die Abdampfrate für Silizium aus dem Vorkörper reduziert. Das Abdampfen von Silizium führt zu Hohlräumen, die als Initiierungsstellen für Risse wirken. Durch das beschriebene Verfahren läßt sich die Rißdichte reduzieren und damit die Oxidationsbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit des Bauteils verbessern.

[0034] Der keramische Grundkörper kann auch aus einem monolithischen Keramikmaterial wie SiC oder Si_3Ni_4 hergestellt sein. Bei einem monolithischen Keramikmaterial kann unter Umständen auf Oxidationsschutzschichten zwischen der Korrosionsschutzschicht und dem Grundkörper verzichtet werden.

[0035] Es kann vorteilhaft sein, wenn ein Substrat für die Korrosionsschutzschicht einen Gradientenaufbau zur Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Das Substrat für die Korrosionsschutzschicht ist dabei der Grundkörper oder der Grundkörper mit darauf angeordneter Zwischenschicht oder Zwischenschichten. Durch den Gradientenaufbau läßt sich eine allmähliche Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erreichen, um so insbesondere sicherzustellen, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient des Oxidmaterials der Korrosionsschutzschicht niedriger ist als der thermische Ausdehnungskoeffizienten des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht angeordnet ist.

[0036] Wenn die Korrosionsschutzschicht direkt auf dem Grundkörper angeordnet ist, dann ist es vorteilhaft, wenn der Grundkörper einen entsprechenden Gradientenaufbau aufweist.

[0037] Insbesondere im Zusammenhang mit einem Grundkörper aus einem monolithischen Keramikmaterial kann es vorgesehen sein, daß die Korrosionsschutzschicht ohne Zwischenschicht auf dem Grundkörper angeordnet ist, d. h. direkt auf diesem angeordnet ist. Dadurch ergibt sich eine vereinfachte und kostengünstigere Herstellung des entsprechenden Bauteils.

[0038] Der Grundkörper kann beispielsweise aus SiC oder Si_3N_4 hergestellt sein.

[0039] Insbesondere ist es möglich, den Grundkörper aus biomorphem SiC herzustellen. Entsprechende Herstellungsverfahren sind in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung Nr. 103 29 822.3 vom 30. Juni 2003 des gleichen Anmelders beschrieben. Auf diese Anmeldung wird ausdrücklich Bezug genommen.

[0040] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturbeständigen Bauteils.

[0041] Es liegt dabei die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich hochtemperaturbeständige Bauteile mit optimierten Eigenschaften realisieren lassen.

[0042] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf einen kohlenstoffhaltigen Grundkörper oder einen Grundkörper aus einem monolithischen Keramikmaterial als äußere Schicht eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht aufgebracht wird.

[0043] Die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht kann direkt oder indirekt (mit einer oder mehreren Zwischenschichten) auf den Grundkörper aufgebracht werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren wurde bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Bauteil erläutert.

[0045] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen wurden ebenfalls bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Bauteil erläutert.

[0046] Insbesondere kann die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht so aufgebracht, daß sie Poren aufweist. Diese Poren können dazu dienen, die Rißausbreitung zu reduzieren.

[0047] Es hat sich gezeigt, daß, wenn die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht mittels Plasmaspritzen aufgebracht wird, sich Poren ausbilden, die geeignet sind, die Rißausbreitung zu stoppen. Die Poren weisen dabei die geeignete Porengröße auf.

[0048] Es kann aber auch günstig sein, diese porenfrei aufzubringen. Bei porenfreier Aufbringung läßt sich unter Umständen die aktive Oxidation eines Substrats unterhalb der Korrosionsschutzschicht verringern.

[0049] Es kann vorgesehen sein, daß die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht auf eine SiC-Schicht aufgebracht wird, wobei die SiC-Schicht eine einzelne Schicht sein kann, die insbesondere auf dem Grundkörper sitzt, oder Teil eines Mehrschichtsystems wie eines BORASiC-Systems sein kann. Die SiC-Schicht kann dabei mittels CVD oder Plasmaspritzen aufgebracht werden.

[0050] Es ist grundsätzlich möglich, daß die Cordierit-Schicht als reine Schicht oder mit Additiven oder eine

Cordierit enthaltende Schicht aufgebracht wird. Es kann vorgesehen sein, daß Cordierit ein korrosionsbeständiges Material und insbesondere oxidisches Material wie Mullit oder Spinell zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zugemischt wird. Die Korrosionsschutzschicht besteht zu einem wesentlichen Teil aus Cordierit. Beispielsweise ist der Cordierit-Anteil mindestens 30 % oder mindestens 50 % oder mindestens 70%. Über das Zumischungsmaterial läßt sich in gewissen Grenzen der thermische Ausdehnungskoeffizient der Korrosionsschutzschicht mit dem Cordierit einstellen.

[0051] Beispielsweise wird die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht auf ein SiC-B_4C-SiC-System aufgebracht. Neben den guten Korrosionseigenschaften der Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht lassen sich auch über das BORASiC-Cordierit-System bestehende Risse versiegeln, da das System BORASiC-Cordierit die oben beschriebenen Selbstheilungsmechanismen aufweist. Weiterhin ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Cordierit kleiner als der der angrenzenden SiC-Schicht, was bei der Abkühlung zu Druckeigenspannungen führt, die die Festigkeit der Cordierit-Schicht erhöhen. Weiterhin weist Cordierit insbesondere gegenüber dem BORASiC-System einen geringeren Elastizitätsmodul auf, wodurch die thermischen Spannungen beim Abkühlen verringert sind.

[0052] Bei dem Grundkörper handelt es sich bei einer Ausführungsform um einen C/C-SiC-Grundkörper. Dieser kann grundsätzlich durch das oben beschriebene LSI-Verfahren oder durch ein modifiziertes LSI-Verfahren hergestellt werden.

[0053] Besonders vorteilhaft ist es, wenn bei der Herstellung des Grundkörpers ein poröser C/C-Vorkörper mit einer binären Legierung auf Si-Basis infiltriert wird. Die Legierung umfaßt dabei vorzugsweise ein oder mehrere Refraktärmetalle wie Titan oder Chrom. Die Refraktärmetalle bilden eine Silizidphase aus, deren Schmelzpunkt über dem des reinen Siliziums liegt. Silizium reagiert zu SiC und wird dem Phasengleichgewicht entzogen. Der C/C-SiC-Vorkörper enthält statt freiem Silizium eine intermetallische Verbindung in der metallischen Restphase, deren Schmelzpunkt und damit auch Dampfpunkt deutlich über dem des reinen Siliziums liegt. Dies führt zu einer verringerten Abdampfrate der metallischen Restphase. Das Auslösen von metallischem Silizium führt zu Rissen, die in der Regel durch eine Schutzschicht nicht gestoppt werden können, da sie breiter sind als normale Risse. Durch das erfindungsgemäße Vorgehen wird eben das Auslösen des metallischen Siliziums reduziert oder sogar verhindert, so daß in einer Schicht auf dem Grundkörper die Rißdichte reduziert wird.

[0054] Es ist auch möglich, die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht direkt auf einen keramischen Grundkörper aufzubringen. Insbesondere handelt es sich bei dem keramischen Grundkörper um einen monolithischen Keramikkörper. Dieser ist beispielsweise aus SiC oder Si_3N_4 hergestellt. Es ergibt sich dadurch eine vereinfachte Herstellung mit einer Herabsetzung der Herstellungskosten.

[0055] Weiterhin ist es günstig, wenn der Grundkörper so hergestellt wird, daß die mittlere Rißbreite von Rissen an der Oberfläche zu der aufzubringenden Schutzschicht hin minimiert ist. Es ist bekannt, daß bei der Silicierung eines C/C-Grundkörpers SiC-Stege von Rißufern ausgehend entstehen. Nachdem sich eine erste SiC-Lage gebildet hat, wird die Reaktionsrate von der Diffusion des Siliziums an die Grenzfläche Kohlenstoff zu SiC gesteuert. Die Reaktionsrate ist von der Dikke der bereits gebildeten SiC-Lage und der Zeit abhängig, jedoch nicht von der Breite des Risses, der infiltriert wird. Wenn die pyrolysebedingten Risse im C/C-Vorkörper an der späteren Grenzfläche zur Schutzschicht (wie beispielsweise einer SiC-Lage) möglichst klein gehalten werden, dann wird dadurch auch das Problem der Siliziumabdampfung während der Beschichtung reduziert oder sogar vermieden. Es kann dort der Si-Anteil zugunsten des SiC-Anteils verringert werden.

[0056] Günstig ist es, wenn der Grundkörper mindestens in seine äußeren Gewebelagen mit kleiner Laminatdicke hergestellt wird. Insbesondere sollte die Laminatdicke kleiner als 1 k sein (1 k entspricht 1000 Fasern pro Faserbündel). Dadurch läßt sich der mittlere Rißabstand und die mittlere Rißbreite reduzieren (diese verringert sich mit abnehmender Laminatdicke). Eine verringerte Laminatdicke läßt sich erreichen, wenn feine Gewebelagen verwendet werden.

[0057] Weiterhin ist es günstig, wenn das Bauteil thermisch behandelt wird. Dieser thermische Nachbehandlungsschritt findet insbesondere unter einer inerten Atmosphäre statt. Eine thermische Nachbehandlung führt zu einer günstigeren Verteilung der Porengröße in der Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht. Insbesondere wird die Dichte großer Poren zu Ungunsten kleiner Poren erhöht. Dieser Effekt ist vorteilhaft, um die Empfindlichkeit der Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht gegenüber weiteren in der darunter liegenden Schicht oder im Grundkörper entstehenden Rissen zu erniedrigen.

[0058] Ferner günstig ist es, wenn bei der Bauteilherstellung scharfe Ecken und Kanten vermieden werden (dazu zählen auch 90 °-Winkel, die vermieden werden sollten). Diese Ecken führen zu extremen Spannungsspitzen in der Oxidationsschutzschicht bzw. Korrosionsschutzschicht. An entsprechenden Ecken oder Kanten sollten Fasen oder Abrundungen vorgesehen werden.

[0059] Erfindungsgemäß wird eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht als Korrosionsschutz für einen Grundkörper verwenden. Die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht wird direkt auf den Grundkörper aufgebracht oder auf eine Schicht auf dem Grundkörper. Durch die Cordierit-Beschichtung wird eine Hochtemperaturbeständigkeit auch bei der Anwesenheit von korrosiven Gasen erreicht.

[0060] Der Grundkörper kann aus einem monolithischen Keramikmaterial und insbesondere nichtoxidischen Keramikmaterial wie SiC oder Si_3N_4 hergestellt sein.

[0061] Der Grundkörper kann auch aus einem Faserverbundwerkstoff und insbesondere aus einem Faserverbundkeramikmaterial hergestellt sein. Dieses Faserverbundkeramikmaterial kann kohlenstoffbasiert sein.

[0062] Es ist auch möglich, daß der Grundkörper aus Graphit hergestellt ist.

[0063] Die nachfolgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen dient im Zusammenhang mit der Zeichnung der näheren Erläuterung der Erfindung. Es zeigen:

Figur 1 eine Querschliffotografie eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Bauteils;

Figur 2 das Oxidationsverhalten als prozentuale Massenänderung bei isothermischer Auslagerung bei 1300°C bzw. thermischer Zyklierung zwischen 1000°C und 1300°C bei unterschiedlich beschichteten Bauteilen mit einem C/C-SiC-Grundkörper;

Figur 3 ein Anwendungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Bauteil;

Figur 4 eine Querschliffotografie eines weiteren Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Bauteils und

Figur 5 ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Bauteils.

[0064] Figur 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Bauteils in einem Querschliff. Die Größenskala ist angegeben. Ein kohlenstoffhaltiger Grundkörper 10 besteht aus C/C-SiC, d. h. aus einem kohlenstoffbasierten keramischen Verbundwerkstoff mit einem Keramikmaterial, welches mit Fasern auf der Basis von Kohlenstoff verstärkt ist. In der Fotografie gemäß Figur 1 sind Fasern 12 erkennbar. Auf dem Grundkörper 10 ist nach außen hin ein BORASiC-Schichtsystem 14 angeordnet, welche als Oxidationsschutzschicht wirkt. Auf dem BORASiC-Schichtsystem 14 ist erfindungsgemäß eine Cordierit-Schicht 16 angeordnet. Die Schichtdicke beträgt bei dem in Figur 1 gezeigten Beispiel ca. 220 μm.

[0065] BORASiC ist der Name eines Beschichtungssystems der Schunk Kohlenstoff-Technik GmbH, Heuchelheim. BORASiC ist eine eingetragene deutsche Marke (Registrierungsnummer 300 356 38). Eine BORASiC-Schicht setzt sich zusammen aus einer SiC-Schicht, einer B_4C-Schicht und einer abdeckenden SiC-Schicht. Diese Schichtenfolge ist in der Fotografie gemäß Figur 1 nicht erkennbar.

[0066] Cordierit, welches auch als Dichroit bezeichnet wird und hat als Summenformel $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ bzw. $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Cordierit weist ein geringes Elastizitätsmodul von E = 125 GPa auf und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ 1/K. Dieser kleine Elastizitätsmodul und der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient führt im Vergleich zu anderen Beschichtungsmaterialien zu geringen thermischen Spannungen.

[0067] Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Cordierit ist kleiner als der des Materials des BORASiC-Schichtsystems 14, bei dem der thermische Ausdehnungskoeffizient bei $4,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K liegt. Während der Abkühlungsphase bei der Herstellung des Bauteils bauen sich dadurch in der Cordierit-Schicht 16 Druckspannungen auf, die die Festigkeit dieser Schicht 16 erhöhen.

[0068] Die Cordierit-Schicht 16 weist herstellungsbedingt, wie unten noch näher erläutert wird, Poren 18 auf. Diese haben eine Größe, die unterhalb 50 μm liegt.

[0069] Das System aus BORASiC-Schicht 14 und Cordierit-Schicht 16 verfügt über Rißstoppmechanismen: Ein Teil der Risse wird an der Grenzfläche zwischen der SiC-Schicht der BORASiC-Schicht 14 abgelenkt und bildet partielle Ablösungen aus.

[0070] Risse, die in die Cordierit-Schicht 16 eindringen, werden an den Poren 18 gestoppt. Dies ist auf eine reduzierte Körperspannungsempfindlichkeit zurückzuführen, die dadurch verursacht wird, daß Poren 18 eine Rißspitze "abrunden". Es ist zu erwarten, daß dieser "Abrundungseffekt" von der Dichte großer Poren 18 abhängig ist. Es hat sich gezeigt, daß bei thermischer Auslagerung die Dichte großer Poren steigt, während die Dichte kleiner Poren abnimmt.

[0071] Die obere SiC-Schicht des BORASiC-Systems 14 weist zu der Cordierit-Schicht 16 hin.

[0072] Die Cordierit-Schicht 16 bildet eine äußere Oberfläche 20 des Bauteils und deckt damit das Bauteil nach außen ab, d. h. kapselt das Bauteil nach außen hin.

[0073] In Figur 1 ist noch ein Präparationsmaterial 22 für den Querschliff erkennbar, welches nicht Bestandteil des Bauteils ist.

[0074] Die äußere Cordierit-Schicht 16 bildet eine Korrosionsschutzschicht, die es ermöglicht, daß das Bauteil bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1400°C, unter oxidativen und korrosiven Atmosphären eingesetzt werden kann. Durch die Cordierit-Schicht 16 wird verhindert, daß aggressiv wirkende Gase in das Bauteil eindringen und zu dem kohlenstoffhaltigen Grundkörper 10 hin durchdringen. Dabei wird auch verhindert, daß korrosive Gase zum BORASiC-Schichtsystem 14 gelangen und dies beschädigen. Die Cordierit-Schicht 16 stellt auch einen gewissen Oxidationsschutz dar, wobei das BORASiC-Schichtsystem 14 das eigentliche Oxidationsschutzsystem darstellt.

[0075] Das BORASiC-Schichtsystem 14, welches ei-

ne Dreifachschicht aus SiC, B_4C und SiC ist, stellt ein Oxidationsschutzschichtsystem dar, welches Selbstheilungsfunktion hat: Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Schichtsystem 14 und dem Grundkörper 10 entstehen Risse in dem Schichtsystem 14. Diese sind in der Fotografie 1 erkennbar. Ein Riß ist dort mit dem Bezugszeichen 24 bezeichnet. Durch einen solchen Riß kann, wenn Sauerstoff durch die Cordierit-Schicht 16 zu dem Schichtsystem 14 gelangt, zum Grundkörper 10 hin gelangen. Jedoch führt der Selbstheilungsmechanismus des Schichtsystems 14 dazu, daß Sauerstoff, der durch solche Risse 24 eindringt, mit den Rißflanken unter Volumenzunahme zu einem festen Reaktionsprodukt reagiert, welches den Riß versiegelt. Solche Reaktionsmechanismen sind in dem Artikel "Oxidation protection for carbon fibre composites" von M.E. Westwood et al., Journal of Materials Science 31 (1996) 1389-1397 beschrieben, auf den ausdrücklich Bezug genommen wird. In dem Schichtsystem 14 wirkt dabei die der Cordierit-Schicht 16 zugewandte SiC-Schicht als primäre Oxidationsschutzschicht, in der ab einer Temperatur von ca. 1100°C Si zu chemisch stabilem SiO_2 reagiert. Eine B_4C-Schicht wirkt in dem System 14 als sekundäre Oxidationsschutzschicht, in der ab 870°C B zu B_2O_3 reagiert. Die Reaktionsprodukte SiO_2 und B_2O_3 unterbinden in unterschiedlichen Temperaturbereichen die Sauerstoffzufuhr zum Grundkörper 10, indem entsprechend die Risse 24 versiegelt werden.

[0076] Das Bauteil gemäß Figur 1 wird erfindungsgemäß wie folgt hergestellt:

[0077] Das Bauteil, bei dem es sich beispielsweise um ein Rohr handelt, wie unten noch im Zusammenhang mit Figur 3 beschrieben wird, wird über das Legen eines trockenen C-Gewebes hergestellt. Das Gewebe wird zugeschnitten und beispielsweise auf einen starren Stahlkern aufgewickelt. Der bewickelte Kern wird in eine zweiteilige Stahlform eingebaut, die evakuiert wird und anschließend mit Harz auf Phenolbasis infiltriert wird. Während des Prozesses wird die gesamte Form auf ca. 170°C beheizt, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten. Das Harz wird in einer Stickstoffatmosphäre druckinfiltriert (d. h. es wird eine Harzinjektion durchgeführt). Bei einem Druck von ca. 20 bar und bei einer Temperatur von ca. 200°C wird in Abhängigkeit der Wandstärke des herzustellenden Bauteils über einen Zeitraum von 10 bis 20 Stunden ausgehärtet.

[0078] Es lassen sich in Abhängigkeit vom gewählten Außendurchmesser des Stahlkerns unterschiedliche Wandstärken realisieren. Bevorzugterweise werden Faservolumengehalte zwischen 50 und 60 Volumenprozent eingestellt, um eine hohe Faser-Matrix-Bindung im Faserverbundwerkstoff-Bauteil zu erhalten. Dieses so hergestellte Zwischenprodukt wird einer zweistufigen Pyrolyse bis 1600°C unter einer Inertatmosphäre unterworfen. Die Pyrolyse resultiert in einem offenporigen Vorkörper. Dieser Kohlenstoff-Vorkörper ist mit Metallschmelzen infiltrierbar. Durch langsam gewählte Aufheizraten können hohe Schrumpfspannungen während der Pyrolyse vermieden werden.

[0079] Der Vorkörper ist ein mit Kohlenstoffasern verstärkter Kohlenstoff-Körper (d. h. ein C/C-Körper). Bei dem sogenannten LSI-Verfahren (liquid silicon infiltration) wird dieser C/C-Vorkörper, welcher ein regelmäßiges Rißmuster aufweist, mit flüssigem Silizium infiltriert, welches mit dem Kohlenstoff des Vorkörpers zu Siliziumcarbid (SiC) reagiert. Das regelmäßige Rißmuster entsteht dabei dadurch, daß die Kohlenstoffasern die Schrumpfung der Kunststoffmatrix bei der Konsolidierung behindern.

[0080] C/C-SiC ist ein kohlenstoffaserverstärkter Werkstoff, der eine Matrix aus Kohlenstoff, SiC und nicht reagiertes metallisches Silizium aufweist. Auf einem solchen Grundkörper 10 sitzt dann das BORA-SiC-Schichtsystem 14 als Oxidationsschutzschichtsystem.

[0081] Erfindungsgemäß kann es auch vorgesehen sein, daß der poröse C/C-Vorkörper nicht mit reinem Silizium, sondern mit einer binären Legierung oder mit binären Legierungen auf Siliziumbasis infiltriert wird. Dies dient dazu, das Herauslösen des Siliziums zu vermeiden, da ein solches Auslösen des metallischen Siliziums vor der BORASiC-Schicht 14 zu künstlichen Rissen führen kann, die auch durch die Cordierit-Schicht 16 unter Umständen nicht mehr gestoppt werden können.

[0082] Die Legierungselemente der binären Legierungen sind Refraktäranteile wie vorzugsweise Chrom und Titan. Diese Refraktärmetalle bilden eine Silizidphase aus, deren Schmelzpunkt unter dem des reinen Siliziums (welcher bei 1411°C liegt) liegt. Das Silizium reagiert aber zu SiC und wird dem Phasengleichgewicht entzogen. Dies führt dazu, daß sich in der metallischen Restphase im C/C-SiC-Vorkörper die Legierungselemente anreichern. Dies führt zu einer Erhöhung des Dampfpunktes. Dies resultiert in reduzierten Abdampfraten von metallischem Silizium. Der C/C-SiC-Grundkörper 10 kann dann mit dem Schichtsystem 14 beschichtet werden, ohne daß die metallische Si-Phase ausgelöst werden muß.

[0083] Das Schichtsystem 14 wird über eine Mehrfachbeschichtung mit Funktionentrennung hergestellt. Über CVD (chemical vapor deposition) und/oder Plasmaspritzen wird der Grundkörper 10 mit SiC beschichtet.

[0084] Als weitere Schicht wird die B_4C-Schicht aufgebracht, beispielsweise mittels CVD.

[0085] Weiterhin wird die SiC-Schicht auf die B_4C-Schicht aufgebracht, um so die Multifunktions-BORASiC-Schicht 14 zu bilden. Die Dicke des Schichtsystems 14 liegt dabei beispielhaft zwischen 100 μm bis 300 μm.

[0086] Das Schichtsystem 14 selber stellt einen guten Oxidationsschutz bereit, während es gegen Heißgaskorrosion empfindlich ist. Der Heißgaskorrosionsschutz wird durch die Cordierit-Schicht 16 erreicht. Diese wird

durch Plasmaspritzen aufgebracht, um die Poren 18 zu bilden. Cordierit weit eine sehr gute Stabilität gegenüber korrosiven Atmosphären auf.

[0087] Es ist beispielsweise auch möglich, eine Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltende Schicht durch ein Schlickergußverfahren aufzubringen.

[0088] Es ist bekannt, daß bei der Silicierung des Grundkörpers 10 SiC-Stege sich von Rißufern ausgehend bilden. Nach der Ausbildung einer ersten SiC-Schicht wird die Reaktionsrate der Beschichtung von der Diffusion des Siliziums an die Grenzfläche Kohlenstoff-SiC gesteuert. Die Reaktionsrate ist von der Dicke der bereits gebildeten SiC-Schicht und der Zeit abhängig, wobei die Reaktionsrate im wesentlichen unabhängig ist von der Breite des Risses, der infiltriert wurde. Wenn die pyrolysebedingten Risse im C/C-Vorkörper an der späteren Grenzfläche zur SiC-Schicht 14 hin möglichst klein gehalten werden, dann läßt sich die Silizium-Abdampfung während der Beschichtung reduzieren oder sogar vermeiden. Es kann also der Si-Anteil an der Grenzfläche des Grundkörpers 10 zugunsten des SiC-Anteils verringert werden. Der mittlere Rißabstand und die mittlere Rißbreite läßt sich mit abnehmender Laminatdicke (der Abstand zwischen benachbarten Faserlagen im Grundkörper 10) reduzieren. Dies läßt sich bei der Herstellung dadurch erreichen, daß möglichst feine Gewebelagen zumindest in der grenzflächennahen Faserlage des Grundkörpers verwendet werden.

[0089] Es kann vorteilhaft sein, für ein Substrat einen Gradientenaufbau vorzusehen. Dies wird untenstehend noch näher beschrieben.

[0090] Eine thermische Auslagerung des Bauteils führt zu einer günstigen Verteilung der Porengröße in der Cordierit-Schicht 16, welche die Behinderung der Rißausbreitung verstärkt. Durch einen thermischen Nachbehandlungsschritt des Bauteils unter inerter Atmosphäre kann die Empfindlichkeit der Korrosionsschutzschicht 16 gegenüber weiterer Rißbildung in dem Schichtsystem 14 und im Grundkörper 10 erhöht werden, indem durch die thermische Auslagerung gezielt die Dichte der Porengröße in der Cordierit-Schicht 16 beeinflußt wird.

[0091] In Figur 2 ist das Oxidationsverhalten als Massenänderung M in Prozent bei isothermer Oxidation bei 1300°C und 25 Stunden und im Vergleich dazu bei thermischer Zyklierung zwischen 1000°C und 1300°C mit Gesamtdauer 50 Stunden (20 Zyklen mit einer Dauer von 2,5 Stunden) von unterschiedlich beschichteten C/C-SiC-Faserkeramiken mit Beschichtungen gezeigt.

[0092] Die Säule 26 zeigt ein unbeschichtetes Material bei isothermer Verfahrensführung, während die Säule 28 den gleichen unbeschichteten Grundkörper bei zyklischer Verfahrensführung zeigt.

[0093] Die Säule 30 zeigt die Massenänderung eines Grundkörpers, welcher mit einer äußeren Cordierit-Schicht versehen wurde bei isothermer Verfahrensführung; der Vergleichsfall bei zyklischer Verfahrensführung ist durch die Säule 32 gezeigt. Man erkennt beim Vergleich der Säulen 26 und 30 bzw. 28 und 32, daß durch die Cordierit-Schicht das Oxidationsverhalten verbessert wird. Die Cordierit-Schicht wirkt also auch als Oxidationsschutzschicht neben ihrer Eigenschaft als Korrosionsschutzschicht.

[0094] Die Säule 34 zeigt bei isothermer Verfahrensführung die Massenänderung eines mit SiC-beschichteten Grundkörpers; zum Vergleich hierzu zeigt die Säule 36 den gleichen beschichteten Grundkörper bei zyklischer Verfahrensführung. Man erkennt hier, daß eine SiC-Schicht Oxidationsschutzwirkung hat.

[0095] Die Säule 38 zeigt bei isothermer Verfahrensführung einen Grundkörper, welcher mit SiC beschichtet ist und eine darüberliegenden Cordierit-Beschichtung aufweist. Die Säule 40 zeigt im Vergleich dazu den gleichen beschichteten Grundkörper bei zyklischer Verfahrensführung. Man erkennt, daß hier ein stark verbesserter Oxidationsschutz bewirkt wird, wobei dieser auf die Kombination von SiC-Beschichtung und Cordierit-Beschichtung zurückzuführen ist. Auch hier wiederum hat die Cordierit-Schicht neben ihrer Korrosionsschutzwirkung eine Oxidationsschutzwirkung.

[0096] Die Säule 42 zeigt das Oxidationsverhalten für einen Grundkörper, welcher mit einem BORA-SiC-Schichtsystem versehen ist bei isothermer Verfahrensführung; im Vergleich dazu zeigt die Säule 44 den gleichen beschichteten Grundkörper bei zyklischer Verfahrensführung. Man erkennt, daß die BORA-SiC-Schicht einen guten Oxidationsschutz liefert. Jedoch ist, wie oben erwähnt, der Korrosionsschutz nicht ausreichend, da sowohl SiC als auch B_2O_3 in der BORASiC-Schicht unter korrosiven Bedingungen angegriffen werden. Wasserdampf führt zur Oxidation des SiC, welche im Vergleich zur Sauerstoffoxidation um den Faktor 10 bis 20 beschleunigt ist. Verunreinigungen wie H_2S oder Kohlenwasserstoffe wie Methan oder Kohlenmonoxid, wie sie beispielsweise in Rauchgas enthalten sind, führen zu starken Degradationen, die bei reduzierten O_2-Partialdrücken zur Oxidation von SiC zu gasförmigem SiO führen. B_2O_3 ist hydrolyseempfindlich, so daß es in Wasser aufgelöst wird. Bei hochkorrosiven Atmosphären wie Rauchgasatmosphären ist die Schutzwirkung von BORASiC nicht mehr ausreichend. Erfindungsgemäß ist deshalb die Cordierit-Schicht 16 vorgesehen.

[0097] Durch die Säulen 46 und 48 ist das Oxidationsverhalten für einen Grundkörper gezeigt, welcher den Schichtenaufbau gemäß Figur 1 aufweist, d. h. auf einer C/C-SiC-Faserkeramik ist ein BORASiC-Schichtsystem angeordnet, auf welchem wiederum die Cordierit-Schicht 16 sitzt. Man erkennt, daß durch diese erfindungsgemäße Beschichtung das Oxidationsverhalten optimiert ist, d. h. ein optimaler Oxidationsschutz gegeben ist. Darüber hinaus ist der Korrosionsschutz durch die äußere Cordierit-Schicht 16, welche die Oberfläche des Bauteils bildet, gesichert.

[0098] Erfindungsgemäß ist eine äußere Cordierit-

Schicht als Korrosionsschutzschicht vorgesehen. Es ist dabei grundsätzlich möglich, daß diese Cordierit-Schicht direkt auf einen kohlenstoffhaltigen Grundkörper angeordnet ist. Neben einem Korrosionsschutz erhält man dabei auch einen verbesserten Oxidationsschutz. Der Grundkörper kann beispielsweise ein Graphit-Grundkörper oder ein C/C-Grundkörper sein.

[0099] Der Grundkörper kann aber auch aus einem monolithischen Keramikmaterial und insbesondere nicht-oxidischen Keramikmaterial wie SiC oder Si_3N_4 bestehen.

[0100] Günstigerweise ist die Cordierit-Schicht auf einer Oxidationsschutzschicht oder einem Oxidationsschutzschichtsystem angeordnet, das selber mehrschichtig sein kann, wie beispielsweise ein BORA-SiC-Schichtsystem - oder einschichtig sein kann, wie beispielsweise eine SiC-Schicht, welche auf dem Grundkörper angeordnet ist.

[0101] Erfindungsgemäß ist es grundsätzlich vorgesehen, daß eine Korrosionsschutzschicht aus einem Oxidmaterial, wie beispielsweise Cordierit, auf einer Oxidationsschutzschicht oder auf dem Grundkörper angeordnet ist, wobei das Oxidmaterial der Korrosionsschutzschicht einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von höchstens 70 % des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des darunter liegenden Materials, d. h. der darunter liegenden Oxidationsschutzschicht oder des Grundkörpers, aufweist.

[0102] Insbesondere sitzt dann unterhalb der Korrosionsschutzschicht eine Oxidationsschutzschicht aus einer Si-Verbindung oder ein mehrschichtiges Oxidationsschutzsystem, wobei eine Oxidationsschutzschicht insbesondere Selbstheilungsfunktionen aufweist, d. h. in Kontakt mit Sauerstoff tritt eine oxidische Reaktion unter Volumenzunahme auf.

[0103] Das Oxidationsschutzsystem kann dabei einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen mit einer sekundären Oxidationsschutzschicht und einer primären Oxidationsschutzschicht, wobei diese ihre Schutzwirkung in unterschiedlichen Temperaturbereichen (die sich überlappen können) entfalten.

[0104] Es kann aber auch vorgesehen sein, daß die Korrosionsschutzschicht direkt auf dem Grundkörper sitzt, insbesondere wenn es sich dabei um einen Graphit-Grundkörper oder einen monolithischen Keramik-Grundkörper handelt.

[0105] In Figur 3 ist ein Anwendungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Bauteil gezeigt:

[0106] Ein Bajonettwärmeträger 46 umfaßt ein Innenrohr 48, welches in einem Außenrohr 50 angeordnet ist. In das Innenrohr 48 läßt sich über einen Anschluß 52 kalte Luft einkoppeln. Diese Luft durchströmt das Innenrohr 48 und gelangt über einen Ausgang 54 in das Außenrohr 50, welches das Innenrohr 48 umgibt.

[0107] An dem Außenrohr 50 strömt Rauchgas entlang und heizt die in dem Außenrohr 50 strömende Luft auf.

[0108] Die kalte Luft, welche in das Innenrohr 48 eingekoppelt wird, ist vorverdichtet unter einem Druck, der beispielsweise in der Größenordnung von 20 bar liegt. Das Innenrohr 48 ist üblicherweise aus einem Metall hergestellt.

[0109] Die erhitzte, vom Außenrohr 50 kommende Luft wird über einen Anschluß 56 einer Gasturbine zugeführt, um elektrischen Strom zu erzeugen.

[0110] Typische Temperaturen, die an dem Außenrohr 50 auftreten können, liegen zwischen 800°C und 1400°C. Das Außenrohr 50 muß dabei gasdicht sein, kriechbeständig und eine hohe Oxidations- und Korrosionsstabilität aufweisen.

[0111] Ein erfindungsgemäßes Bauteil kann bei entsprechender Formgebung als Außenrohr 50 verwendet werden, wobei die Cordierit-Schicht 16 insbesondere nach außen zum Rauchgas hin weist und damit der Rauchgasatmosphäre ausgesetzt ist.

[0112] In Figur 4 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Bauteils in einer Querschliffotografie gezeigt. Auf einem Grundkörper 60 aus einem Faserverbundwerkstoff ist ein BORASiC-Schichtsystem 62 angeordnet. Auf dem BORASiC-Schichtsystem 62 wiederum ist als Korrosionsschutzschicht 64 eine Cordierit enthaltende Schicht angeordnet. Diese bildet eine äußere Oberfläche 66 des entsprechenden Bauteils (oberhalb der Cordierit-Schicht 64 ist ein Präparationsmaterial 68 für den Querschliff angeordnet).

[0113] Die Korrosionsschutzschicht 64 umfaßt neben Cordierit noch Mullit. Mullit ist ein oxidisches Material, welches in bestimmtem Rahmen korrosionsbeständig ist. Über die Zumischung eines solchen korrosionsbeständigen Materials während der Herstellung der Korrosionsschutzschicht 64 läßt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient der Korrosionsschutzschicht 64 einstellen und so an ein Substrat anpassen, welches die Korrosionsschutzschicht 64 trägt. Das Substrat ist in diesem Falle durch die Kombination des Grundkörpers 60 und des BORASiC-Schutzsystems 62 gebildet.

[0114] Bei dem in Figur 4 gezeigten Ausführungsbeispiel setzt sich die Korrosionsschutzschicht 64 zusammen aus einem 90 %-igen Cordierit-Anteil und einem 10 %-igen Mullit-Anteil. Die Verteilung des Mullits in der Korrosionsschutzschicht 64 ist homogen gleichmäßig.

[0115] Die Korrosionsschutzschicht 64 läßt sich herstellen, wenn bei der Aufbringung der entsprechenden Schicht mittels Plasmaspritzen entsprechende Pulvermaterialen (in diesem Beispiel Cordierit und Mullit) vor der Injektion in einen Plasmastrahl gemischt werden oder wenn ein Pulvervorrat mit einer Mischung von Cordierit und Mullit verwendet wird.

[0116] Ein weiteres mögliches Material zur Zumischung ist Spinell.

[0117] Über den Anteil des Zumischungsmaterials läßt sich, wie oben erwähnt, der thermische Ausdehnungskoeffizient der Korrosionsschutzschicht 64 einstellen.

[0118] Bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 4, bei dem die Korrosionsschutzschicht 64 zu 90 % Cor-

dierit enthält und zu 10 % Mullit, ergab sich eine Rißdichte in der Korrosionsschutzschicht von 1,41/mm und in dem BORASiC-Schutzsystem eine Rißdichte von 3,61/mm.

[0119] Der Hauptbestandteil der Korrosionsschutzschicht 64 ist Cordierit, da Cordierit bei hoher Heißkorrosionsbeständigkeit zu dem erforderlichen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt. Der Cordierit-Anteil in der Korrosionsschutzschicht 64 liegt höher als 50 % und vorzugsweise höher als 70 %.

[0120] Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel, von dem eine Querschliffotografie in Figur 5 gezeigt ist (im oberen linken Rand ist die Längenskala 100 µm erkennbar), ist auf einen Grundkörper 70 aus einem monolithischen Keramikmaterial direkt ohne Zwischenschicht eine Korrosionsschutzschicht 72 angeordnet. In dem gezeigten Beispiel ist der Grundkörper aus monolithischem SiC hergestellt und die Korrosionsschutzschicht 72 ist eine Cordierit-Schicht ohne Zumischung eines Additivs. Der Grundkörper 70 ist aus biomorphem SiC hergestellt.

[0121] Herstellungsverfahren von Strukturkeramiken und/oder Funktionskeramiken aus SiC-Keramik, bei welchen aus einem zellulosehaltigen Werkstoff ein poröser Vorkörper hergestellt wird, der poröse Vorkörper mittels Pyrolyse in einen offenporösen Kohlenstoffkörper umgewandelt wird und der offenporöse Kohlenstoffkörper durch Infiltration von Silicium umfassenden Materialien in eine Silicium umfassende Carbidkeramik umgewandelt wird, wobei zur Herstellung des Vorkörpers als Ausgangsbestandteil mindestens zellulosehaltiges Pulver verwendet wird, ist in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 103 29 822.3 vom 30. Juni 2003 des gleichen Anmelders offenbart. Auf diese Anmeldung wird im Zusammenhang mit der Herstellung eines Grundkörpers aus biomorphem Keramikmaterial ausdrücklich Bezug genommen.

[0122] Ein weiteres Beispiel für einen Grundkörper aus einem Keramikmaterial und insbesondere monolithischen Keramikmaterial ist ein Grundkörper, welcher aus Si_3Ni_4 hergestellt ist.

[0123] Es kann grundsätzlich auch vorgesehen sein, daß die Korrosionsschutzschicht und insbesondere Cordierit-Schicht (als reine Cordierit-Schicht oder mit Zumischungen) bzw. Cordierit enthaltende Schicht weitgehend porenfrei aufgebracht wird. Dadurch läßt sich der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff durch die Korrosionsschutzschicht hindurch erniedrigen und dadurch eventuell eine aktive Oxidation verhindern oder zumindest reduzieren. Dies gilt unabhängig davon, auf welchem Substrat die Cordierit-Schicht bzw. Cordierit enthaltende Schicht angeordnet ist.

[0124] Ein porenfreies Aufbringen läßt sich erreichen, indem beispielsweise Plasmaspritzparameter entsprechend eingestellt werden.

[0125] Es kann auch vorgesehen sein, daß das Substrat (der Grundkörper oder der Grundkörper mit einer Zwischensicht oder einem Zwischenschichtsystem) einen Gradientenaufbau aufweist. Insbesondere weisen dann unterschiedliche Bereiche des Substrats unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten bezogen auf die Abstandsrichtung zur Korrosionsschutzschicht auf. Dadurch läßt sich eine allmählich verbesserte Anpassung an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Korrosionsschutzschicht erreichen. Dadurch wiederum wird die Haftung der Korrosionsschutzschicht verbessert.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständiges Bauteil aus einem kohlenstoffhaltigen Grundkörper und/oder einem Grundkörper aus einem keramischen Material (10; 60; 70), bei dem eine Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) aus einem Oxidmaterial vorgesehen ist, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient des Oxidmaterials niedriger als der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) angeordnet ist, ist.

2. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der thermische Ausdehnungskoeffizient des Oxidmaterials höchstens 70 % des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials, welches unterhalb der Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) angeordnet ist, beträgt.

3. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** unterhalb der Korrosionsschutzschicht (16; 64) zum Grundkörper (10; 60) hin mindestens eine Oxidationsschutzschicht oder ein Oxidationsschutzschichtsystem (14; 62) angeordnet ist.

4. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mindestens eine Oxidationsschutzschicht Selbstheilungsfunktion hat, bei welcher Schichtmaterial bei Kontakt mit Sauerstoff zu einem Oxid unter Volumenzunahme reagiert.

5. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine sekundäre Oxidationsschutzschicht vorgesehen ist, welche unterhalb einer primären Oxidationsschutzschicht angeordnet ist.

6. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die sekundäre Oxidationsschutzschicht Bor enthält, welches bei Kontakt mit Sauerstoff zu einem Oxid mit Volumenzunahme reagiert.

7. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Oxidationsschutzschicht eine Si-Verbindung enthält.

8. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) zu einem wesentlichen Anteil Cordierit enthält.

9. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwischen Grundkörper (10; 60; 70)) und Bauteiloberfläche (20; 66)) eine Cordierit-Schicht (16; 64; 72) oder Cordierit enthaltende Schicht (16; 64; 72) vorgesehen ist.

10. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Cordierit-Schicht (16; 64) oder Cordierit enthaltenden Schicht (64) ein korrosionsbeständiges Material zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten enthalten ist.

11. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das korrosionsbeständige Material ein Oxidmaterial ist.

12. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) den Grundkörper (10; 60; 70) zur Bauteiloberfläche (20, 66) hin abdeckt.

13. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) eine äußere Schicht ist.

14. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche (20; 60) des Bauteils mit der Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) gebildet ist.

15. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 3 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine SiC-Schicht vorgesehen ist.

16. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 3 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine B_4C-Schicht vorgesehen ist.

17. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf dem Grundkörper (10; 60) ein SiC-B_4C-SiC-Schutzschichtsystem (14; 62) angeordnet ist und auf diesem Schutzschichtsystem (14; 62) eine Cordierit-Schicht (16; 64) oder Cordierit enthaltende Schicht angeordnet ist.

18. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht (16; 64; 72) oder Cordierit enthaltende Schicht Poren (18) aufweist.

19. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Porengröße kleiner als 30 µm ist.

20. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht im wesentlichen porenfrei ist.

21. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) mindestens 30 µm beträgt.

22. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der kohlenstoffhaltige Grundkörper ein Graphit-Grundkörper ist.

23. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** der kohlenstoffhaltige Grundkörper aus einem keramischen Verbundwerkstoff hergestellt ist.

24. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (10) ein C/C-Grundkörper ist.

25. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (10; 60) ein C/C-SiC-Grundkörper ist.

26. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (10; 60; 70) Refraktärmetalle enthält.

27. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** der keramische Grundkörper (70) aus einem monolithischen Keramikmaterial hergestellt ist.

28. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Substrat für die Korrosionsschutzschicht (16; 64; 72) einen Gradientenaufbau zur Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist.

29. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper einen Gradientenaufbau aufweist.

30. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach einem der Ansprüche 8 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korrosionsschutzschicht (72) ohne Zwischenschicht auf dem Grundkörper (70) angeordnet ist.

31. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (70) aus einem monolithischen Keramikmaterial hergestellt ist.

32. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (70) aus SiC oder Si_3N_4 hergestellt ist.

33. Hochtemperaturbeständiges Bauteil nach Anspruch 31 oder 32, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (70) aus biomorphem SiC hergestellt ist.

34. Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturbeständigen Bauteils, bei dem auf einen kohlenstoffhaltigen Grundkörper oder einen Grundkörper aus einem monolithischen Keramikmaterial als äußere Schicht eine Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht aufgebracht wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht so aufgebracht wird, daß sie Poren aufweist.

36. Verfahren nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht so aufgebracht wird, daß sie im wesentlichen porenfrei ist.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht mittels Plasmaspritzen aufgebracht wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36, **dadurch gekennzeichnet, daß** Cordierit ein korrosionsbeständiges Material zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zugemischt wird.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 38, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht auf eine SiC-Schicht aufgebracht wird.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 39, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht auf ein SiC-B_4C-SiC-System aufgebracht wird.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 40, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper ein C/C-SiC-Grundkörper ist.

42. Verfahren nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Herstellung des Grundkörpers ein poröser C/C-Vorkörper mit einer binären Legierung auf Si-Basis infiltriert wird.

43. Verfahren nach Anspruch 42, **dadurch gekennzeichnet, daß** die binäre Legierung ein oder mehrere Refraktärmetalle umfaßt.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 37, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht direkt auf einen keramischen Grundkörper aufgebracht wird.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 44, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper so hergestellt wird, daß die mittlere Rißbreite von Rissen an der Grenzfläche zu der aufzubringenden Schutzschicht hin minimiert ist.

46. Verfahren nach Anspruch 45, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper mindestens in seinen äußeren Gewebelagen mit kleinen Laminatdicken hergestellt wird.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 46, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bauteil thermisch behandelt wird.

48. Verwendung einer Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltenden Schicht als Korrosionsschutz für einen Grundkörper.

49. Verwendung nach Anspruch 48, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cordierit-Schicht oder Cordierit enthaltende Schicht ein korrosionsbeständiges Material zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten enthält.

50. Verwendung nach Anspruch 48 oder 49, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper aus einem monolithischen Keramikmaterial hergestellt ist.

51. Verwendung nach Anspruch 48 oder 49, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper aus einem Faserverbundkeramikmaterial hergestellt ist.

52. Verwendung nach Anspruch 48 oder 49, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper aus Graphit hergestellt ist.

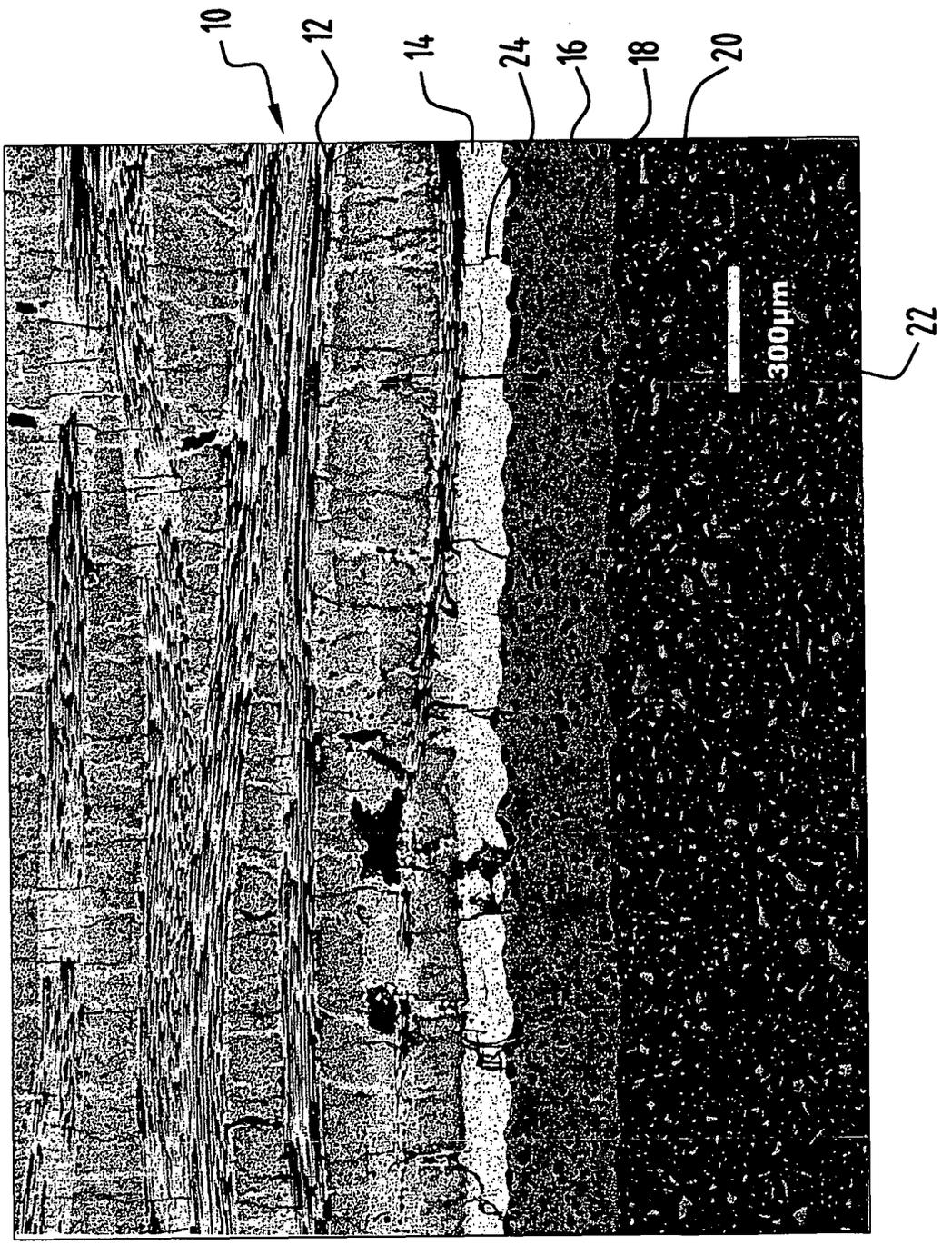


FIG.1

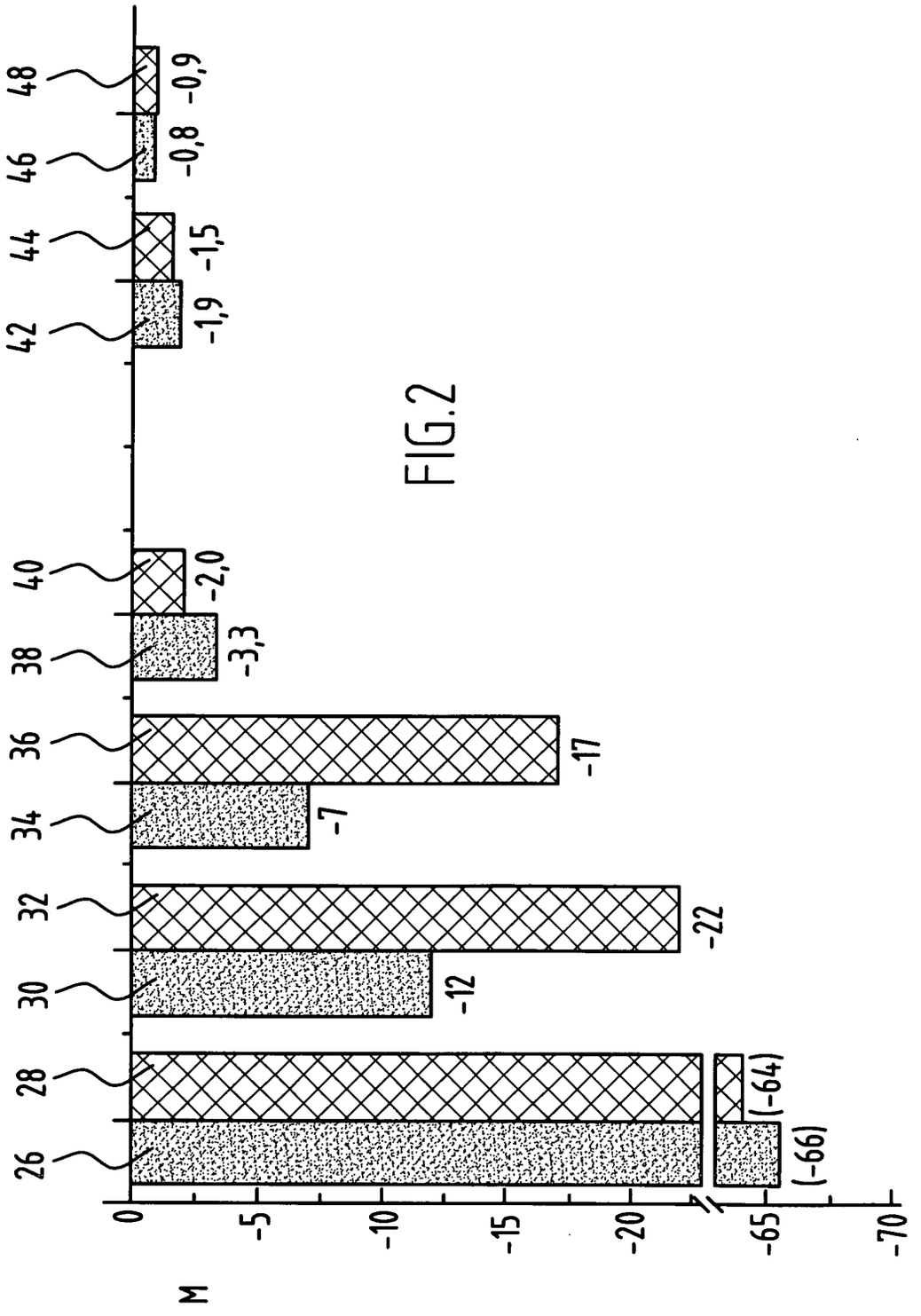

48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
-0,9
-0,8
-1,5
-1,9
-2,0
-3,3
-17
-7
-22
-12
(-64)
(-66)
0
-5
-10
-15
-20
-65
-70
M

FIG.2

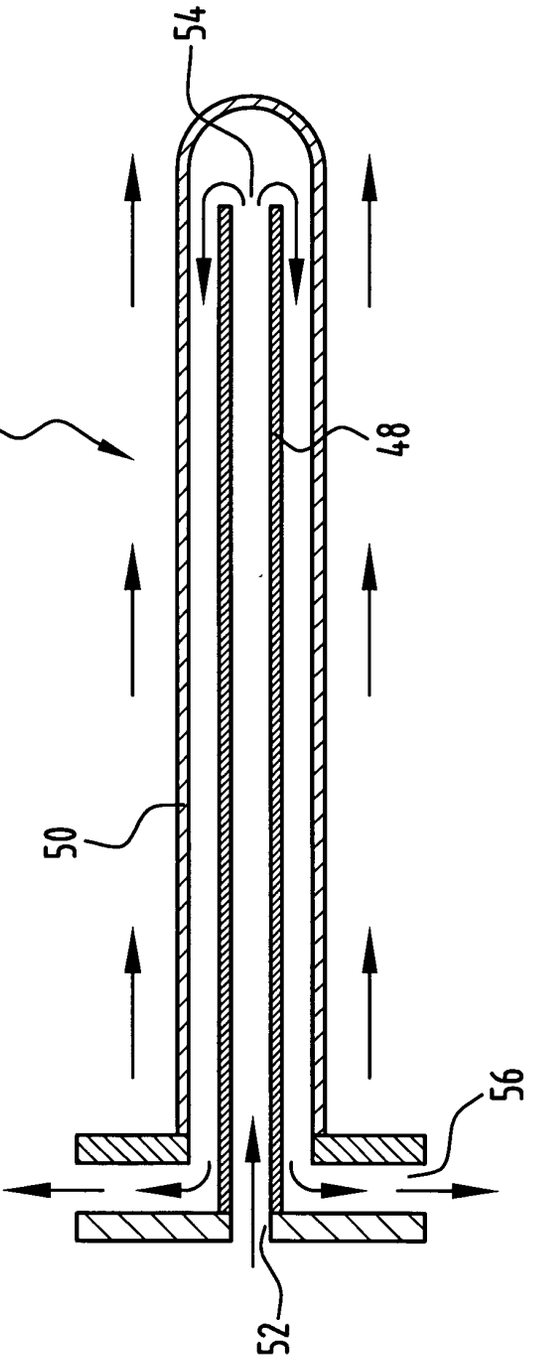


FIG.3

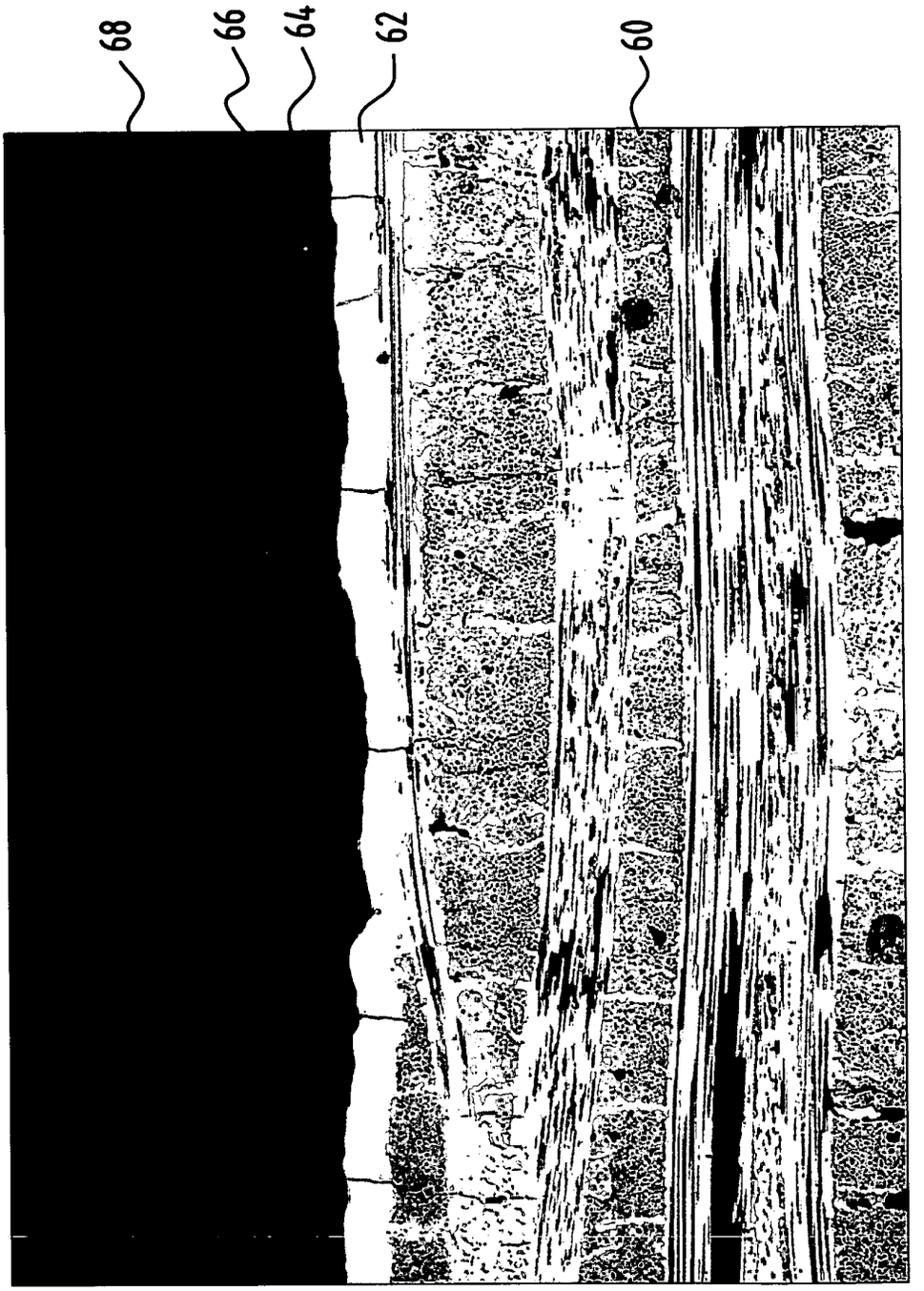


FIG.4

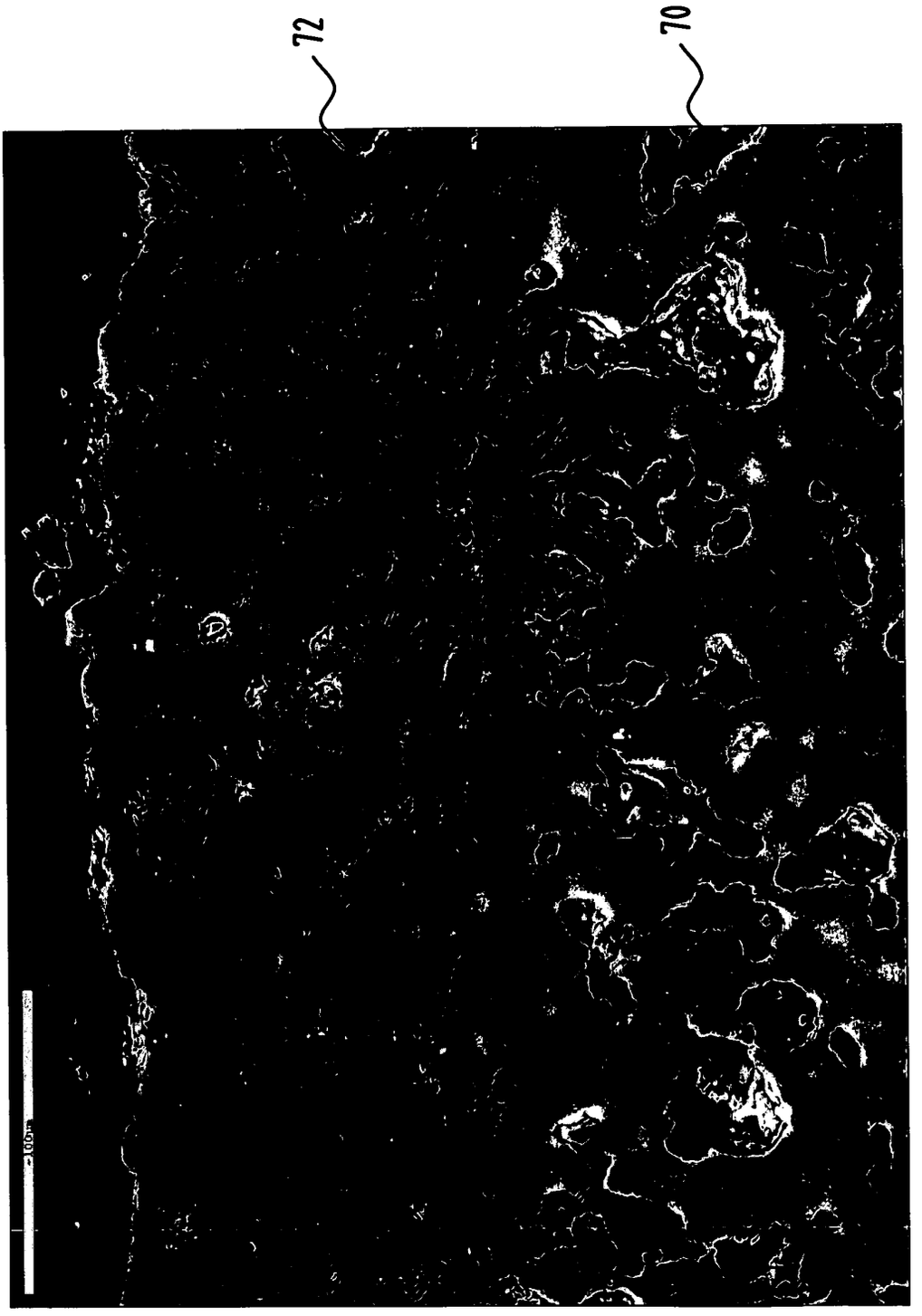


FIG.5